

English abstract of JP-A2000-225668

(11)Publication number : 2000-225668

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(21)Application number : 11-337204 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 29.11.1999 (72)Inventor : MIMURA TAKASHI  
TSUKUDA AKIMITSU  
TAKADA YASUSHI  
TANAKA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 10343129

Priority date : 02.12.1998

Priority country : JP

(54)Title: LAMINATED FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated film consisting of a thermoplastic film and a heat-resistant resin layer, highly excellent in adhesiveness and good in flatness and productivity.

SOLUTION: A laminated film is produced by laminating a heat-resistant resin layer based on a heat-resistant resin soluble in a bipolar aprotic solvent to at least the single surface of a biaxially oriented thermoplastic film and the thermoplastic film and the heat-resistant resin layer are directly bonded to be stretched at least in one direction. In this case, the interfacial bonding strength of the biaxially oriented thermoplastic film and the heat-resistant layer is set to 100 g/25 mm or more.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-225668

(P2000-225668A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 27/08		B 3 2 B 27/08	
27/34		27/34	
27/36		27/36	
// B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	
B 2 9 K 67:00			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-337204	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年11月29日 (1999.11.29)	(72) 発明者	三村 尚 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平10-343129	(72) 発明者	佃 明光 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成10年12月2日 (1998.12.2)	(72) 発明者	高田 育 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性フィルムと耐熱樹脂層の積層において、高度に接着性に優れ、平面性、生産性の良好な積層フィルムを提供すること。

【解決手段】 二軸配向熱可塑性フィルムの少なくとも片面に双極性非プロトン溶媒に可溶な耐熱樹脂を主成分とする耐熱樹脂層が積層された積層フィルムであって、熱可塑性フィルムと該耐熱樹脂層とが直接接着された後に少なくとも一方向に延伸されてなることを特徴とする積層フィルム。





【0014】本発明においては、二軸配向熱可塑性フィルム基材の少なくとも片面に上記耐熱樹脂層が直接接着した構造を有するものである。すなわち従来の方法のように接着剤を介在させて接着させるものではなく、基材上に耐熱樹脂層が積層された状態において基材と耐熱樹脂層界面には基材および耐熱樹脂以外の物質による層が実質的に形成されていないことを意味するものである。また積層フィルム断面観察において、その界面は基材と耐熱樹脂とが相互に交絡した構造をとったり、相互の混合層を形成することにより高い接着性を得ることができ、このような構造を形成させるには、結晶配向の完了する前の熱可塑性フィルムに双軸性非プロトン溶媒に溶解した耐熱樹脂を塗布することが有効である。このようにして得られる積層フィルムは耐熱樹脂層と基材との接着性は十字剥離において100g/25mm幅以上、横割好ましくは200g/25mm幅以上となるように積層されるのが好ましい。100g/25mm幅未満では、各種用途に使用したときに積層膜が剥離する問題が生じる場合がある。剥離力の上限は特に限定されない。十分剥離力がある場合、剥離力測定時に耐熱樹脂層または熱可塑性樹脂フィルムが破断し、剥離力の測定が不可能になる場合があるが、この場合も破断時の荷重負荷が100g/25mm幅以上である場合は、剥離力100g/25mm幅以上と見なすことができる。

【0015】このような状態の積層フィルムを得る好ましい製造方法について以下に例示するが必ずしもこれに限定されるものではない。

【0016】すなわち、基材となる熱可塑性フィルムの結晶配向が完了する前にその少なくとも片面に双軸性非プロトン溶媒に溶解した耐熱樹脂を塗布する工程、および該溶媒が乾燥する前に前記耐熱樹脂の塗布された熱可塑性フィルムを少なくとも一方方向に延伸する工程を含む製造方法である。延伸後は溶媒を蒸発揮散させ、熱固定して基材の結晶配向を完了させる。この場合、延伸する溶媒は塗布後であって延伸前の加熱工程、延伸工程ではその溶媒が残存し、延伸後の熱処理工程で蒸発揮散するようににする。例えば基材がポリエチレン樹脂の場合、加熱、延伸温度は85～150℃、熱処理温度は200～250℃とし、使用する溶媒は沸点が160℃以上250℃以下のものが好ましい。このような溶媒でかつ芳香族ポリアミドのような耐熱樹脂を溶解させるものとして、N-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。このような方法によって作製する積層フィルムの積層膜の厚みは特に限定しないが、0.001～4μm程度、好ましくは0.01～3μm程度が望ましい。また基材フィルムの厚みは、0.5～500μm程度で用途により適宜選択することができる。

【0017】積層フィルムは溶剤が揮散した後、更に長手方向、幅方向に延伸することにより積層フィルムの強

チル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基が好ましい）、メトキシ基、エトキシ基、プロキシ基などのアルコキシ基などの置換基で置換されているものも含む。また重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0010】特に上記一般式2の芳香環がパラ位で結合されたものが芳香環の50モル%以上、より好ましくは70モル%以上を占める重合体が耐熱性、寸法安定性の点で好ましい。また芳香環上の水素原子の一部が塩素、フッ素、臭素などのハロゲン基（特に塩素が好ましい）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基が好ましい）、メトキシ基、エトキシ基、プロキシ基などのアルコキシ基などの置換基で置換された芳香環が全体の30モル%以上、好ましくは50モル%以上であると、耐湿性、吸湿度、寸法安定性などが改善されるので好ましい。本発明においては、一般式1および/または一般式2で表される繰り返し単位が50モル%以上、好ましくは70モル%以上であるのが望ましく、これ未満の他の化合物が共重合させたり他のポリマーが混合されてもよい。

【0011】本発明の積層膜における主成分とは、上記耐熱樹脂が積層膜中に70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上含まれることを意味するものであり、特に好ましくは100%である。本発明の基材フィルムおよび積層膜には本発明の効果を阻害しない範囲内で各種の添加剤や樹脂組成物、架橋剤などを含有させてもよい。例えば酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、有機、無機の粒子、顔料、染料、帯電防止剤、核剤、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ゴム系樹脂、ウレタン組成物、アミン系架橋剤、オキサソリン系架橋剤、メチロール化、アルキロール化された炭素系架橋剤、アクリルアミド、ポリアミド、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、アジシソ化合物、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤などを挙げることができる。

【0012】これらの中でも無機の粒子、例えばシリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナソル、カーボナート、グラファイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボナート、セオライト、酸化チタン、金属微粉末などを添加した場合には易溶性、耐湿性などが向上するので特に好ましい。無機粒子の平均粒子径は0.005～5μm、好ましくは0.05～1μm程度が好ましい。またその添加量は、0.01～20重量%、好ましくは0.5～10重量%であるのが望ましい。

【0013】更に芳香族ポリアミド樹脂の双軸性非プロトン溶媒への溶解性を向上させる目的で塩化リチウムな

【実施例】次に実施例に基づいて本発明を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

【0027】＜積層膜形成液＞パナソニック株式会社（株）をN-メチル-2-ピロリドンに固形分濃度5重量%となるように60℃で溶解した後、常温まで冷却し、粘度5.5ポイズの塗布液を作製した。また積層膜の厚みに応じてこの塗布液をN-メチル-2-ピロリドンで適宜希釈して用いた。

【0028】実施例1

平均粒径0.4μmのコロイダルシリカを0.05重量%、平均粒径1.5μmのコロイダルシリカを0.01重量%含有するポリエチレンテレフタレート（以下PE T）（制限粘度0.63d1/g）チツを180℃で十分に真空乾燥した後、押し出し機に供給し、285℃で溶融後、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キヤスタ法を用いて表面温度20℃の鏡面キヤスタPラムに巻き付けて表面固化した。この未延伸シートを95℃に加熱したロール群で長手方向に3.5倍延伸し、1軸延伸フィルムを得た。このフィルムの片面に積層膜形成塗布液（5重量%液）をダイコート方式で最終積層厚みで0.3μmになるように塗布した。塗布されたフィルムの両端をクランプで把持し、100℃の予熱ゾーンの両端をクランプで把持し、100℃の加熱ゾーンで幅方向に3.5倍延伸した。更に連続的に230℃の熱処理ゾーンで5秒間の熱処理を施し、基材フィルムの結晶配向を完了させた。この積層フィルムは厚みが50μm、積層厚みが0.3μmの透明性および平面性に優れたものであった。また界面の接着性は100/100、接着力は320g/25mmであった。

【0029】比較例1

厚み50μmの二軸配向PETフィルム（ルミラーT60（東レ（株）製）の片面に実施例1と同様の積層膜形成塗布液を、最終積層厚みが0.3μmとなるように塗布した後、150℃で20分間乾燥し積層フィルムを得た。このフィルムの接着性は0/100であり、接着力は10g/25mm以下であった。

【0030】実施例2、3

実施例1において積層膜の厚みを0.08μm（実施例2）、3μm（実施例3）とした以外は同様にして積層フィルムを得た。この積層フィルムはいずれも平面性が良好であり、界面の接着性は100/100、接着力は280g/25mm（実施例2）、380g/25mm（実施例3）であった。

【0031】実施例4

実施例1で用いた積層膜形成塗布液中に樹脂固形分に対して平均粒径0.25μmのシリカ粒子を0.5重量%添加した塗布液を用いた以外は実施例1と同様にして積層フィルムを作製した。この積層フィルムは平面性、

50 易溶性が良好で実施例1と同様、接着性の良いものであ

度や剛性を向上させることができるとより好ましい。長手方向や幅方向に再延伸する場合には、延伸温度は150～280℃、好ましくは200～250℃が望ましく、延伸倍率は1.1～2.0倍程度が好ましい。また再延伸後に更に210～260℃、好ましくは220℃～250℃の温度で熱処理するのが望ましい。

【0018】このようにして得られた積層フィルムは、界面接着性に優れたものであり、かつ基材フィルムと耐熱樹脂層とが直接接着しているため、表面耐熱性、平面性などにおいて従来の熱可塑性フィルムでは達成できなかった特性を有し、電気絶縁材料、感熱転写材料、グラフィック材料などの各種工業材料、磁気材料などに好適に使用することができる。

【0019】

【特性の測定方法および効果の評価方法】本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

【0020】（1）双極性非プロトン溶媒への溶解性 積層フィルムを双極性非プロトン溶媒に浸漬し、50℃で24時間放置後、積層フィルム面からの積層膜の溶解の程度を目視で観察した。

【0021】（2）ガラス転移点、融点

上記（1）で積層膜を溶解した液から基材フィルムを分別通過し、その残液の溶液を完全に蒸発させ、残存固形分をDSC（示差走査熱量計）にて測定した。

【0022】（3）積層膜の厚み 積層フィルムから断面を切り出し、その断面を透過型電子顕微鏡で観察し、積層膜の厚みを測定した。なお混在相がある場合は混在相を含めた厚みを積層厚みとした。

【0023】（4）接着力-1

積層フィルムの積層膜に1mm2のクマスカットを100個入れ、ニチバン（株）製セロテープを貼付けた。セロテープを90度方向に急激に剥離し、積層フィルム側に残存した積層膜の断数を測定した。100個中90個以上を接着性良好とした。

【0024】（5）接着力-2

積層フィルムの積層膜側にポリウレタン（ウレタックA-385/ウレタA-50（重量比6/1で混合）の酢酸エチル溶液を乾燥後の厚みが3μm塗布し、110℃で1分間乾燥した後、コロナ放電処理を施した50μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを張り合わせ、90℃で熱ラミネートした。その後、45℃で70時間熱処理を行い、25mm幅の短冊状にサンプリングし、テンスロン型引っ張り試験機にて100mm/分の速度でT字剥離を行い、界面接着力を求めた。積層膜が全く剥離しない場合は、測定値以上とした。

【0025】（6）平面性

積層フィルムの表面の凹凸を目視で観察した。

【0026】

\* (株) 製「ルミラー」T60) に接着層としてバク

200 (東洋硝 (株) 製ポリエスチル共重合体) 100

重量部にエポキシ樹脂 (日本ポリケミカル (株) 製) を

20重量部添加したトルエン/酢酸エチル (1/1) の

混合溶媒に溶解したものをを用い、乾燥後の厚みが2μm

になるように塗布した。乾燥後、ロールラミネーターに

て厚み4.5μmのシクロブタジエン (東レ (株) 製)

バク系芳香族ポリイミドフィルム) を重ね合わせ、ロー

ルラミネーターにて150℃、荷重1kg/cmの熱圧

ラミネーターにした。その後、80℃で24時間熱処理を

行い、積層フィルムを作製した。このフィルムは、微小

な気泡が点在し、平面性も悪いものであった。また接着

性は82/100、接着力は95g/2.5mmであっ

た。

【0034】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、二軸配向熱可

塑性フィルムの少なくとも片面に双極性非フロン常媒

に可溶な耐熱樹脂を主成分とする層が積層された積層フ

ィルムであって、該二軸配向熱可塑性フィルムと耐熱樹

脂層が直接接合した構造を有し、かつ耐熱樹脂を塗布後

少なくとも一方向に延伸されてなることを特徴とする積

層フィルムであって、表面に耐熱性を有する層が接着層

を介さずして設けられるにも係わらず、優れた接着性と

平面性を有し、平面性、生産性に優れた耐熱樹脂層積層

フィルムを提供するものである。

【0032】実施例5

2機の押し出し機が合流して積層シートを押し出し可能

な複合押し出し機において一方の押し出し機 (主押し出

し機：内層部形成) に實質的に外部粒子を添加しないP

ETチツブを180℃で4時間真空乾燥して供給した。

他方の押し出し機 (副押し出し機：外層部形成) に平均

粒子径0.05μmのコロイドシリカを0.1重量%

含有させたPETチツブを上記同様に充分真空乾燥した

後、供給した。2機の押し出し機を290℃に加熱して

PETを溶解し、両押し出し機を合流させ、副/主/副

の3層構成のシートをT字型口金より押し出し、鏡面F

ラットで静電印加法により均一化せしめて積層シート

を作製した。このシートを85℃で3.5倍、長手方向

にロール延伸し、1軸延伸フィルムを得た。このフィル

ム両面に実施例1と同様の積層膜形成塗布液を用いて両

様の方法により両面に塗布した。この塗布フィルムを実

施例1と同様にして幅方向に延伸し、熱処理を施した。

得られた積層フィルムは、内層PET部が8μm、外層

PET部が片面あたり1μmの両面積層の基料フィルム

に片面あたり0.3μmの耐熱樹脂層が積層されたもの

であった。この積層フィルムは平面性、易溶性が良好で

接着性に優れ、界面接着力は310g/2.5mmであっ

た。

【0033】比較例2

厚み50μmの2軸配向ポリエスチルフィルム (東レ \*

フロントペーの続き

(5) Int. Cl.

B29K 77:00

B29L 9:00

(72) 発明者 田中 裕之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内